

ペロブスカイト酸化物(La,Sr)(Co,Fe)O_{3-δ}の物性と
結晶構造の関係:A サイト欠損、過剰の効果
**Study of the relationship between the crystal structure and
properties of (La,Sr)(Co,Fe)O_{3-δ} perovskite oxides:
The effect of the A site rich and poor occupancy**

伊藤 孝憲

Takanori Itoh

AGC セイミケミカル(株)品質保証部
Quality assurance Div., AGC Seimi chemical Co., Ltd.,

固体酸化物型燃料電池(SOFC)の中温型空気極材料として期待されている(La_{0.6}Sr_{0.4})_a(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_{3-δ}(LSCF)は微妙なAサイト欠損・過剰によって物性(導電率、収縮率、酸素欠損)が大きく変化する。しかしその原因については詳細な議論がされていない。そこで本課題では高輝度高エネルギーX線回折(XRD)を利用したリートベルト解析を行うことで、微妙な不純物形成、また最大エントロピー法(MEM)によって結合の違いを評価し、Aサイト欠損・過剰と物性の関係を考察した。

キーワード： 燃料電池、ペロブスカイト型遷移金属酸化物、X線回折、リートベルト解析、最大エントロピー法

背景と研究目的：

一般家庭のコジェネレーション発電用に開発されているSOFCは現状1000℃での作動となっており、コジェネレーションとして温度が高すぎ、効率が低い。また、作動温度が高いことによって構成部材を全てセラミックスにする必要があり、インターコネクターの導電率が低く、コストパフォーマンスが悪い。更に高温により耐久性にも問題を抱えている状況である。そこで現在、LSCFが700-800℃の中温型SOFC空気極材料として期待されており、現在フィールドテストを行われている状態である。しかし、LSCFは微妙なAサイト欠損・過剰によって物性(導電率、収縮率、酸素欠損)が大きく変化する。セルを作成する時には収縮率を合わせるために、Aサイトを欠損または過剰にさせることがある。しかしこれらの定比組成からずれた場合に微量な不純物が発生し、また遷移金属-酸素の共有結合性に変化が起こる可能性が考えられる。現状、10万時間を超える稼働時間が求められているが、不純物が生成することで材料の安定性が懸念される。このようにSOFCに重要な物性、耐久性は微妙な不純物の生成や遷移金属と酸素の共有結合性の影響が大きいと考えられる。しかし、現状、実験室系のXRDではこの課題を十分に議論できる精度がない。

本課題では、Aサイト欠損・過剰型LSCFに関して高輝度高エネルギーであるSPring-8の粉末X線回折のデータを用いて、リートベルト解析することで実験室系XRDでは議論が困難な微量な不純物を定量し、MEM解析によって電子密度を算出し共有結合を見積もり、諸物性との関係を見

出す。最終的には、出力性能、耐久性まで考慮した最適な組成を提案することを目的としている。

実験：

$(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_a(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF, $a=0.96, 0.98, 0.99, 1.00, 1.01, 1.02, 1.04$)はクエン酸塩法によって合成し、 1200°C 、6時間で焼成した。その試料をジルコニアボールにて粉碎し、リンデマンガラス製の内径 0.3 mm ϕ のキャピラリーに詰め、放射光 X 線粉末回折実験を行った。測定は BL19B2(SPring-8)に設置されたデバイシェラーカメラを用いて行った。この際、波長は 0.35 Å とした。リートベルト解析には RIETAN-FP[1]、最大エントロピー法(MEM)解析には PRIMA[2]、3次元の可視化には VESTA3[3]を用いた。

結果および考察：

図 1 に LSCF の各組成における XRD パターンを示す。 $a < 1.00$ では Co_3O_4 は $a > 1.00$ では $(\text{La,Sr})_2(\text{Co,Fe})\text{O}_4$ (214 相)が生成していることが確認される。これらの組成をリートベルト解析し、不純物量を定量した。図2に LSCF, $a=1.00$ のリートベルト解析結果を示す。信頼性因子は $R_{\text{wp}}: 3.60$, $S: 1.10$, $R_B: 1.51$, $R_F: 1.90$ となり妥当な解析と判断できる。図 3 にリートベルト解析から算出した Co_3O_4 、214 相の定量分析結果を示す。LSCF の単一相領域は若干 A サイト過剰側に存在することが分かった。また、 $a > 1.01$ では急激に 214 相が生成することも確認できた。高温導電率測定の結果から $a=1.00$ が一番高い導電率を示している。 Co_3O_4 、214 相が抵抗となり導電率を低下させていることも考えられる。次に図 4 に図 2 のリートベルト解析結果を用いて、MEM 解析を行った結果を示す。LSCF においては B サイト(Co, Fe)-O 結合が A サイト(La, Sr)-O 結合より強いことが分かる。つまり、(Co, Fe)-O 結合が導電率に寄与していることが分かる。今後、A サイト欠損・過剰組成についても MEM 解析を行い、(Co, Fe)-O 結合の変化から A サイト欠損・過剰による導電率変化について考察する。

参考文献：

- [1] Izumi, F.; Momma, K. *Solid State Phenom.* **2007**, *130*, 15-20.
- [2] Izumi, F.; Dilanian, R. A. *Recent Res. Develop. Phys.* **2002**, *3*, 699-726.
- [3] Momma, K.; Izumi F. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1272-1276.

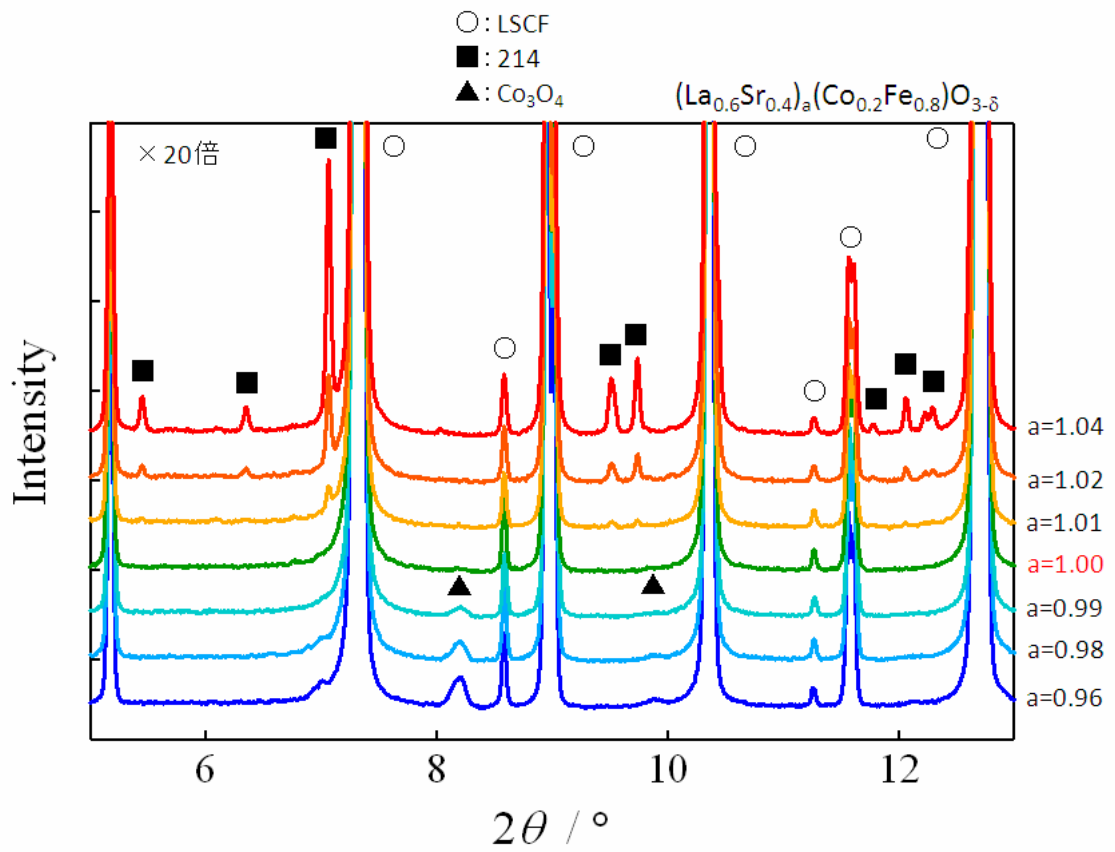


図1. A サイト欠損過剰による XRD パターンの変化

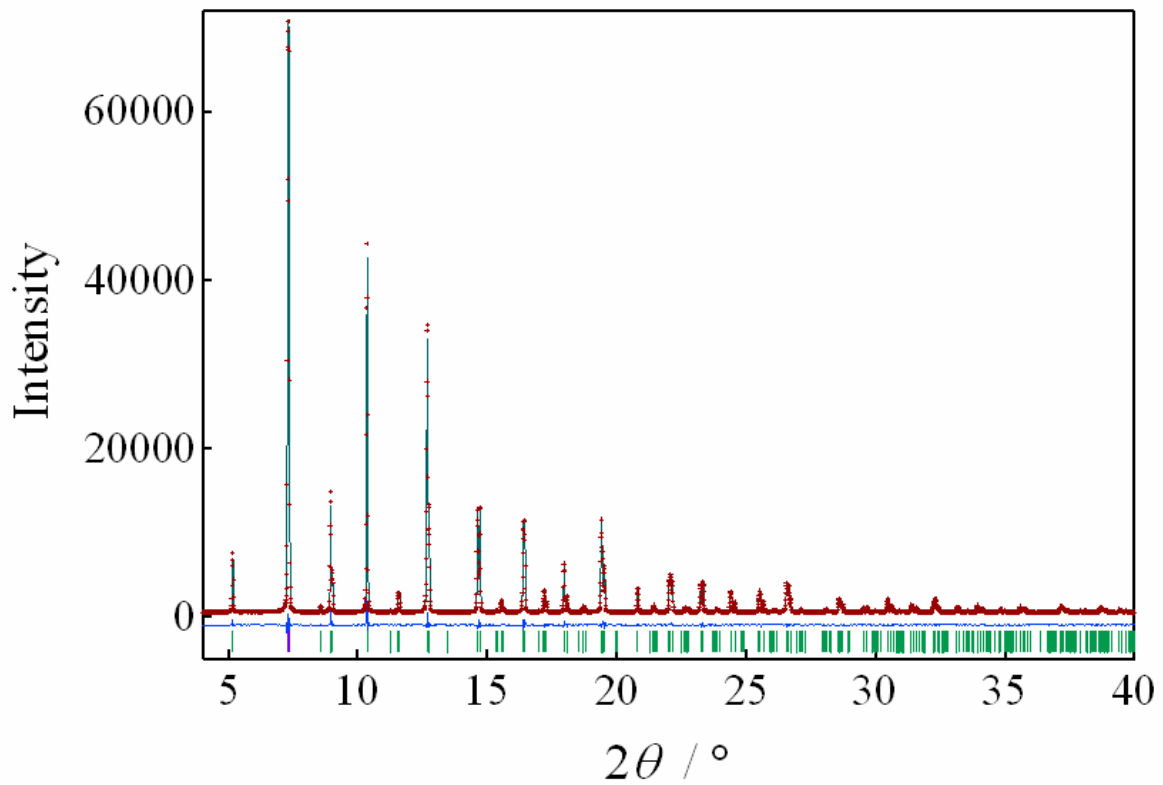


図2. a = 1.00 のリートベルト解析結果

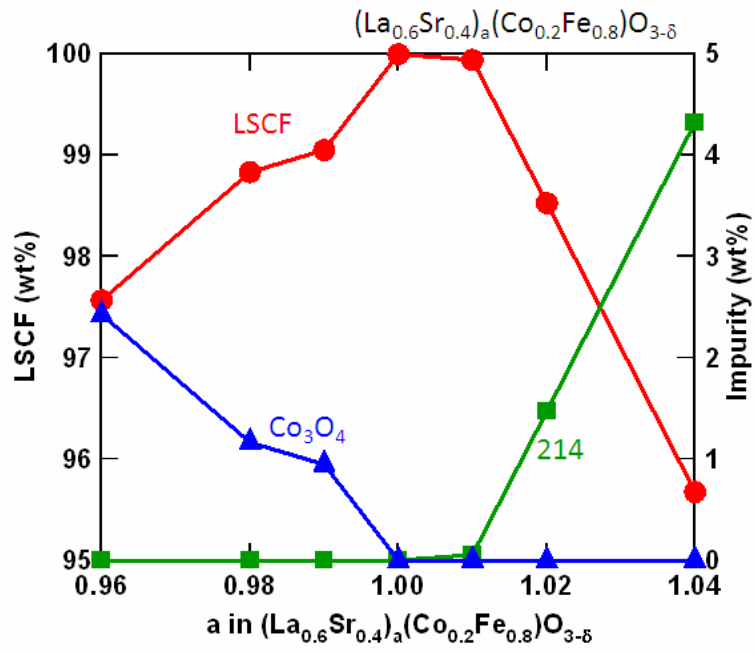


図3. A サイト欠損過剰量と Co_3O_4 、214 相の関係

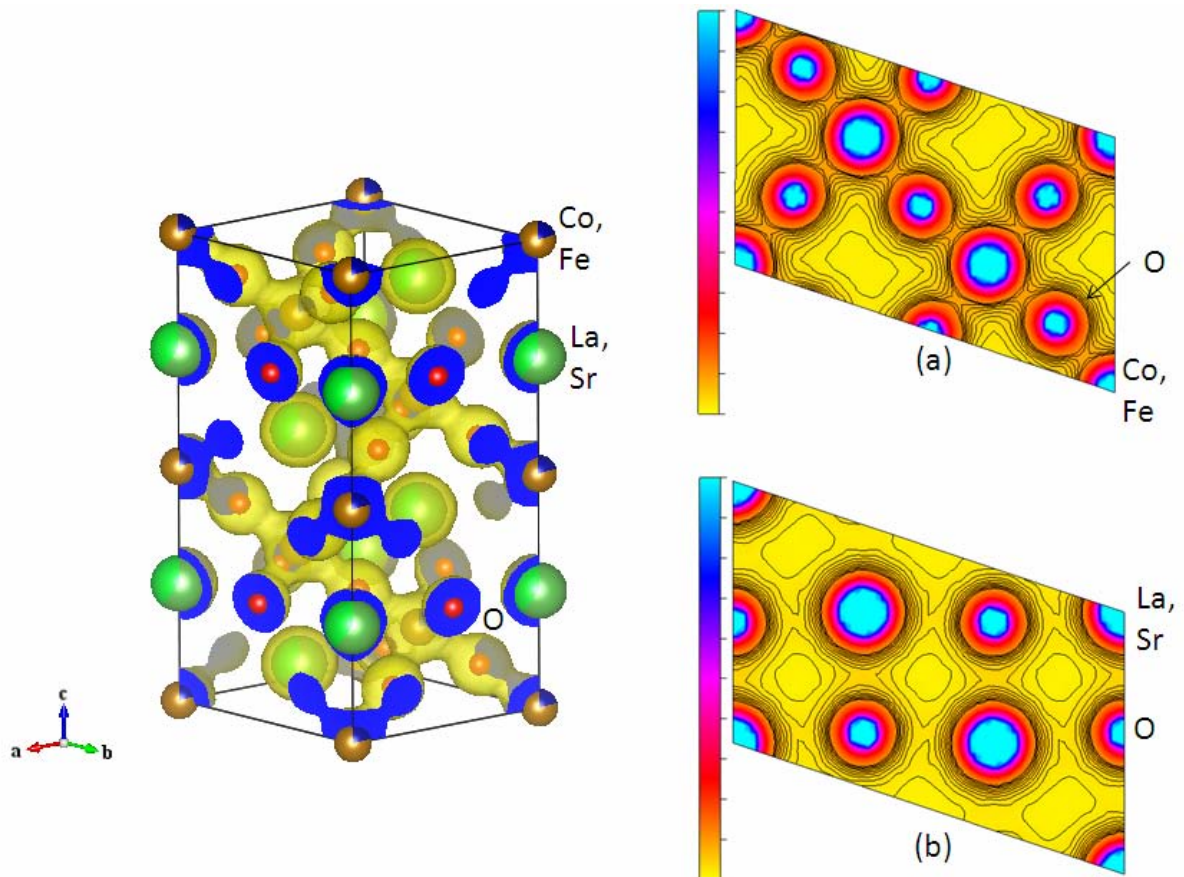


図4. $a = 1.00$ の MEM 解析結果